



# Täyteaineen retentio ja paperitekninen potentiaali

Juha-Matti Teini

Opinnäytetyö  
Toukokuu 2011  
Paperiteknikan koulutusohjelma  
Paperiteknikan  
suuntautumisvaihtoehto  
Tampereen ammattikorkeakoulu

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Tampere University of Applied Sciences

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Paperiteknikan koulutusohjelma  
Paperiteknikan suuntautumisvaihtoehto

TEINI, JUHA-MATTI: Täyteaineen retentio ja - paperitekninen potentiaali

Opinnäytetyö 25 s. ja 1 liitesivu  
Toukokuu 2011

---

Paperiteollisuus käyttää paperinvalmistuksessa puuraaka-aineen seassa erilaisia täyteaineita vähentämään kustannuksia sekä parantamaan muutamia paperitekniisiä ominaisuuksia kuten formaatiota, vaaleutta ja opasiteettia.

Paperinvalmistuksessa retentiolla kuvataan rainaan jäävän hieno- ja täyteaineen määrää syötetyn määrän suhteeseen. Hyvällä kiintoaineretentiolla saavutetaan monia tuotannollisia, paperitekniisiä sekä taloudellisia etuja.

Tässä työssä tutkittiin täyteaineiden retentiota ja paperitekniistä potentiaalia. Työ sisältää luottamuksellista tausta-aineistoa.

---

Asiasanat: Retentio, Täyteaineet

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Paper technology  
Option of Paper technology

TEINI, JUHA-MATTI: Filler retention and papertechnical potential

Bachelor's thesis 25 pages, appendix 1 page  
May 2011

Paper industry uses fillers in papermaking because it decreases expenses and gives paper some wanted abilities e.g. brightness, whiteness and opacity. However, there are limits how much fillers can be used, because fillers do not create hydrogen bonds and that means paper strength decreases rapidly in higher filler feed. Usually, depending on the paper grade, fillers use varieties between 5-35 %.

In paper making, retention describes how well solid materials stay in a paperweb. Good retention means big savings in a paper industry for more than one reason: fillers consumption decreases, paper mills can tight up their water circulations and there can be used less steam in drying section.

This thesis results and some parts of theory are confidential.

---

Key words: Retention, Fillers

## Sisältö

1. JOHDANTO .....	5
2 TÄYTEAINEET .....	7
2.1 Täyteaineiden edut .....	8
2.2 Täyteaineiden käyttöä rajoittavat tekijät .....	12
2.3 Kaoliini .....	14
2.4 Saostettu karbonaatti (PCC) .....	14
2.5 Nano PCC .....	15
2.6 Täyteaineiden elektrostaattiset ominaisuudet .....	15
3 RETENTIO .....	18
3.1 Mekaaninen retentio .....	19
3.2 Kemiallinen retentio .....	19
3.2.1 LK-aineet ja niiden vaikutus retentioon .....	22
3.2.2 Retentioaineyhdistelmät .....	22
3.3 Retentioaineen valinta .....	24
3.4 Retentioaineen annostelu paperikoneelle .....	24

## 1. JOHDANTO

Paperiteollisuudessa käytetään erilaisia täyteaineita puuaineksen seassa halventamaan hintaa sekä parantamaan tiettyjä laadullisia ominaisuuksia. Täyteaineet ovat louhittuja luonnonmineraaleja, joita jalostetaan erilaisilla käsittelyillä paperiteollisuuden tarpeita vastaaviksi. Paperiteollisuudessa täyteaineita käytetään yleisesti valmistettavasta lajista riippuen 5 %:n ja 35 %:n välillä paperin painosta. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37)

Täyteaineiden edut liittyvät alhaisemman kustannustason lisäksi ulkonäöllisten ominaisuuksien parantumiseen. Täyteaineet ovat luonnostaan vaaleita, jolloin niiden käytöllä saavutetaan ihmissilmälle myönteinen vaikutelma. Erilaisille ulkonäöllisille ominaisuuksille on omat nimityksensä ja mittaustapansa, joita käsitellään tarkemmin luvussa 2.1. Yleisimmät paperiteollisuuden käyttämät täyteaineet ovat kaoliini, talkki, kipsi sekä eri tavoin jalostetut kalsiumkarbonaatit. Lisäksi käytetään vähäisissä määrin synteettistä aineita kuten silikaatteja tai titaanidioksidia ( $\text{TiO}_2$ ), jonka korkea vaaleus ja taitekerroin tekevät siitä erinomaisen täyteaineen, mutta sen kustannukset ovat kuituakin korkeammat. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37)

Täyteaineiden käytön ongelmat liittyvät paperien lujuusominaisuuksien laskuun, sillä ne eivät muodosta sidoksia kuitujen tavoin. Toinen haasteita tarjoava seikka täyteaineiden käytössä on pystyä takaamaan niiden riittävä jääminen paperiin rainanmuodostusvaiheessa. Kyseisestä ilmiöstä käytetään termiä retentio, ja sitä on käsitelty tarkemmin luvussa 3. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 149)

Täyteainepartikkelien heikko pysyminen muodostuvassa rainassa liittyy niiden pieneen kokoon. Viiraosalla rainanmuodostus tapahtuu veden suodattavan ohuen kudoverkon päälle, ja muodostusta tehostetaan vielä erilaisilla vedenpoistimilla. Tämä aiheuttaa suuret haasteet täyteainepartikkeleille, sillä ne ovat pienempiä kuin viiran reiät ja erilaisten vedenpoistoelinten voimat lisäävät niiden suotautumista viiran lävitse. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 149)

Tämän ilmiön hallintaan eli täyteaineiden parempaan retentioon on pyritty keksimään erilaisia ratkaisuja. Ensinnäkin täyteaineiden retentiota on jo pitkään parannettu retentioaineilla, joiden yleisin toimintaperiaate perustuu pienten partikkelien sitomiseen toisiinsa eli flokkulaatioon. Näin ollen isommaksi kimpuksi kerääntyneet partikkelit muodostavat yhdessä riittävän suuren pinta-alan joka tehostaa rainaan jäämistä. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Huono retentio aiheuttaa paperiteollisuudessa suoraan ja välillisesti paljon kustannuksia. Huono retentio kasvattaa täyteaineiden hävikkiä, lisää saostumien riskiä, ja sitä kautta tuotannon katkoksia, täyteainejakaumasta paperissa tulee epätasainen ja viirat kuluvat nopeammin. Huono retentio nostaa myös perälaatikon sakeutta, jolloin laadulliset ominaisuudet kärsivät huononevan formaation myötä. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Hyvällä retentiolla taas saavutetaan monia haluttuja etuja. Vesikiertoa voidaan tiukentaa, Lyhyen kierron toiminta helpottuu ja raaka-aineen hävikki vähenee. Jos hyvään retentioon päästään vielä nimenomaan täyteaineen räätälöinnillä, vähenee myös retentioaineiden kulutus. Myös saostumat vähenee, jolloin muiden kalliiden kemikaalien kuten esimerkiksi biosidien tarve vähenee. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

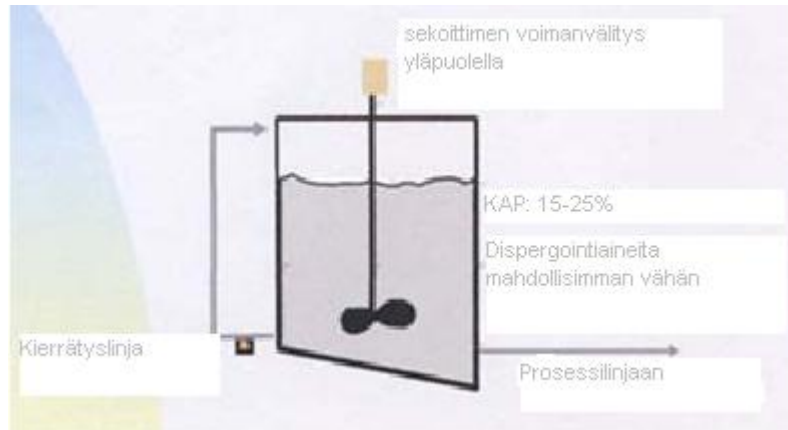
Paperin optisia ominaisuuksia parannettaessa, tulisi täyteaineella olla mahdollisimman korkea vaaleus, sen muodon pitäisi lisätä valoa siroavaa pinta-alaa ja taitekertoimen tulisi olla kuitua suurempi. (Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005, 37)

## 2 TÄYTEAINEET

Täyteaineita käytetään paperinvalmistuksessa parantamaan optisia ominaisuuksia sekä laskemaan kustannuksia. Varsinkin tällä hetkellä sellun ollessa korkeissa hinnoissa puhutaan osalla täyteaineista 85 % halvemmista hinnoista. Painopapereissa täyteaineilla on tärkeä rooli painatusominaisuuksien parantamiseksi. Täyteaineiden käytön heikkous tulee niiden mekaanisia ominaisuuksia huonontavista ominaisuuksista. Ne eivät muodosta sidoksia, jolloin lujuusominaisuudet kärsivät täyteaineiden lisäämisen myötä radikaalisti. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37)

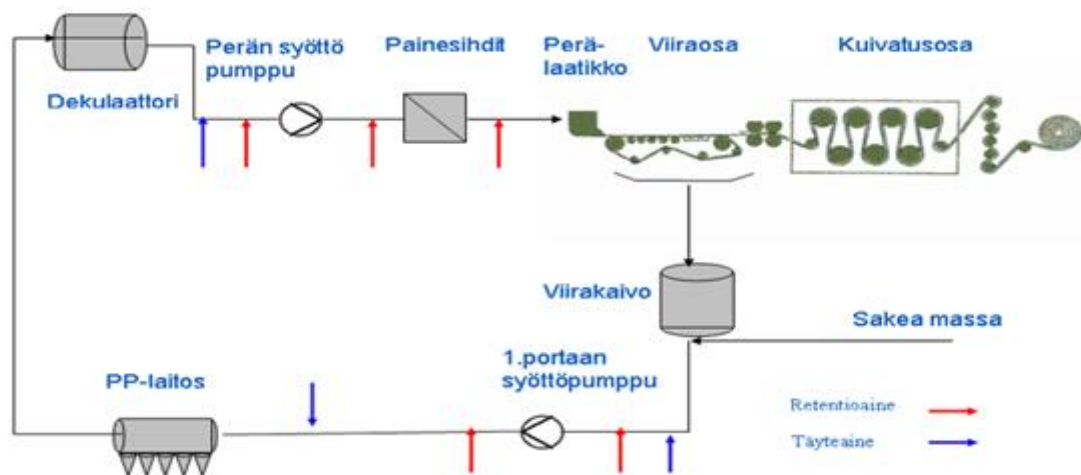
Täyteaineet ovat hienojakoisia valkoisia pigmenttijauheita, jotka on valmistettu luonnonmineraaleista joko suoraan tai kemiallisen prosessin kautta. Ne toimitetaan tehtaalte jauheena tai veteen lietetynä. Hiukkaskoko vaihtelee 0,1—30 mikrometriä ollen aineesta riippuen keskimäärin 1—5 mikrometriä. Synteettisillä pigmenteillä saadaan kapeampi kokojakauma. Täyteaineiden aineistiheys on yleensä n.  $2,6 \text{ kg/dm}^3$ , joka on merkittävästi kuidun  $1,5 \text{ kg/dm}^3$  arvoa suurempi. Se johtaa paperin tiheyden kasvuun, mikä taas ohentaa tiettyyn neliömassaan tehtyä paperia. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37)

Täyteaineet toimitetaan tehtaalte jauheena tai veteen lietetynä noin 50 %:n KAP:ssa. Tehtaalte täyteaineita käsitellään vielä prosessiin sopivaksi. Kuvassa 1 on esitetty prosessikuva täyteaineen lietosta. Täyteaine lietetään veteen suhteelliseen alhaiseen, yleisesti noin 15—25 %:n KAP:iin, (kuiva-ainepitoisuus) jotta pumput ja venttiilit eivät joudu liian suuren rasituksen alaiseksi ja sekoittuminen kuitusulppuun on tasaisempaa ja nopeampaa. Dispergointiaineita käytetään niin vähän kuin mahdollista, koska ne haittaavat retentioaineiden toimintaa. Ennen paperimassan sekaan pumppausta liete menee sihtauksen läpi. Ennen perälaatikkaa massasulppuun lisätään retentioaineet. (KnowPap Versio 11.0 (11/2009) ; Petander 2005)



Kuva 1. Täyteaineen lietto prosessivalmiiksi (14. Täyteaineiden ominaisuudet 2010)

Kuvassa 2 nähdään täyte- ja retentioaineen leiset annostelupaikat systeemissä. Lyhyessä kierrossa täyteaine annostellaan massan sekaan tavallisesti ennen pyörrepuhdistimia. Pyörrepuhdistimessa täyteaineen joukkoon mahdollisesti joutuneet epäpuhtaudet rejektoituvat pois systeemistä. Täyteaineet voidaan myös johtaa suoraan peränsyöttöpumpun imupuolelle, jos se tiedetään puhtaaksi. (Biermann 1996, 137)



Kuva 2. Täyte- ja retentioaineiden lisäys paperinvalmistusprosessissa (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

## 2.1 Täyteaineiden edut

Täyteaineiden tärkeimmät ominaisuudet ovat hiukkaskoko ja muoto sekä niiden



jakaumat, sekä optiset ominaisuudet kuten vaaleus, valonsironta ja valonabsorptio, sekä muut ominaisuudet, kuten kuitua suurempi tiheys, huono sitoutumiskyky ja pintakemialliset ominaisuudet. Kaikki nämä ominaisuudet vaikuttavat paperin ominaisuuksiin ja paperin valmistusprosessiin. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37—38)

Täyteaineiden käytön tuomia etuja on runsaasti. Niistä tärkeimmät ovat valmistuskustannusten aleneminen sekä optisten- ja painatusominaisuuksien paraneminen. Täyteaineiden optisiin ominaisuuksiin vaikuttaa yleisesti tärkeysjärjestyksessä kemiallinen koostumus, partikkelikokojakauma, partikkelien muoto ja taitekerroin. Seuraavissa kappaleissa on listattuna tärkeimpiä ominaisuuksia ja niiden perusteita. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37—38 ; Petander 2005 ; Strengell 2007)

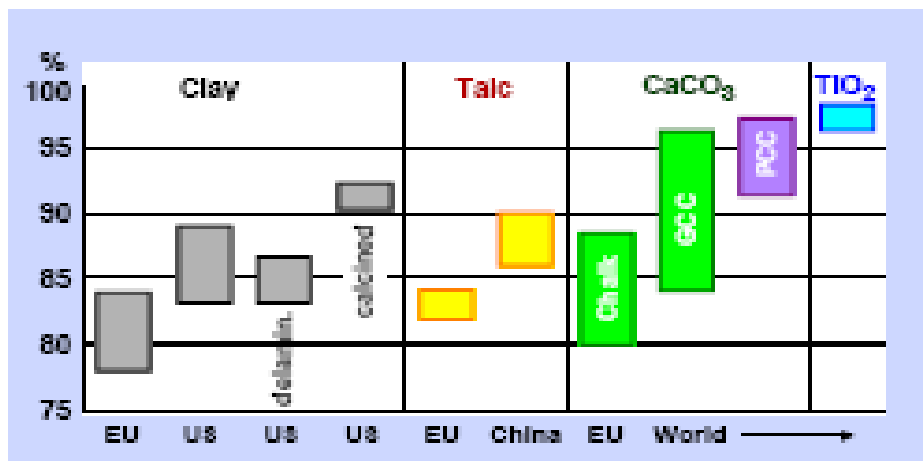
Formaation paraneminen on helpoiten huomattavia ominaisuuksia. Kuidut flokkaantuvat prosesseissa olevista voimista huolimatta, jolloin neliöpaino jakautuu vahvemmin flokkien kohdalle. Täyteaineiden käyttö tasoittaa näitä eroja huomattavasti. Täyteaineet olisi hyvä saada sijoittumaan paperirainassa kuitujen välisiin aukkoihin, jolloin niiden sijoittuminen auttaisi myös erilaisten lujuusominaisuuksien hallinnassa. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37—38 ; Petander 2005 ; Strengell 2007)

Täyteaineen käyttö lisää valoa siroavaa pinta-alaa, jolloin ei toivottu läpinäkyvyys heikkenee, eli opasiteetti paranee. Täyteaineilla on kullakin erilaiset taitekerroin ominaisuudet. Partikkelikoko- ja muoto vaikuttaa myös opasiteetin määrään. Pienempi partikkelikoko ja partikkelien kokojakauma sekä partikkelin levymäisyys ovat opasitettia parantavia tekijöitä. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37—38 ; Petander 2005 ; KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Täyteainepartikkeleilla on luonnostaan kuitua korkeampi vaaleus, jota voidaan vielä prosessoimalla nostaa. Tämä johtuu luontaisesti korkeasta hajaheijastuksesta valon kaikilla aallonpituuksilla. Eri maanosissa louhittavat täyteainemateriaalit sisältävät hieman toisistaan eroavan mineralogian ja puhtauden, jolloin niillä on muutamien prosenttien erot vaaleudessa (kuva 3).

Korkeamman jalostusasteen täyteaineet tai synteettisesti valmistetut ovat kuitenkin hinnaltaan kalliimpia, joten on tärkeää valita tuotantotalouden kannalta oikea täyteaine. Esimerkiksi korkeimman vaaleuden omaava, synteettisesti valmistettu  $\text{TiO}_2$  on hinnaltaan vielä kuituakin korkeampi. Vaaleus kasvaa, kun valonsironta kasvaa ja absorptiokerroin pienenee. Täyteaineiden valonsirontaan pystytään jalostamisessa vaikuttamaan positiivisesti valmistamalla se pieneen kokojakaumaan.

(Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37—38 ; Petander 2005 ; Strengell 2007)



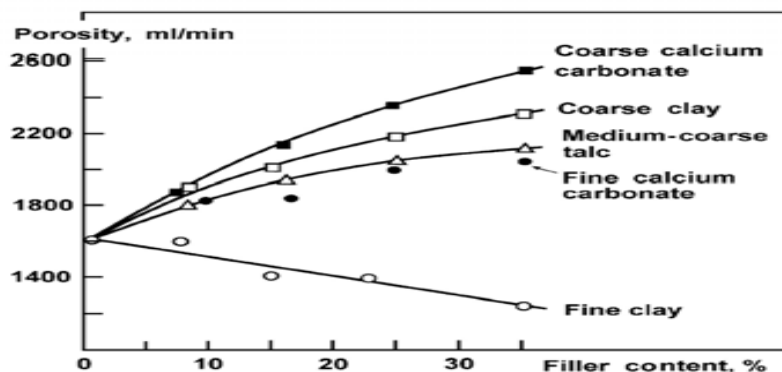
Kuva 3. Täyteaineiden vaaleuksia ja maanosittainen vaihtelu. (Täyteaineiden ominaisuudet 2010)

Täyteaineet tasaavat kuitusidosten väliin jääviä kuoppia. Valo pääsee paremmin heijastumaan takaisin tasaisemmasta pinnasta. Siksi levymäinen täyteaine tuo parhaan kiillon lopputuotteelle. pienempi partikkelien koko vaikuttaa kiiltoon positiivisesti, tosin vain vähäisesti. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37—38 ; KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Läpipainatus heikkenee, kun painoväri imeytyy täyteaineen pinnalle tasaisesti eikä pääse syvemmille kerroksiin, kuten kuiduissa olevien läpihuokosten vuoksi pääsee tapahtumaan. Absorptio eli imeytyminen tasoittuu. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37)

Huokosten määrä ja jakauma vaikuttavat suuresti nesteiden ja kaasujen

virtausmahdollisuuksiin paperissa. Ilmanläpäisykyky, vesiabsorptio sekä muun muassa päällysteen ja painovärien tunkeutuminen paperiin ovat riippuvaisia huokoisuudesta. Täyteaineen vaikutus huokoisuuteen on riippuvainen sen muodosta ja koosta, ja tietenkin annostelumäärästä. Kuvassa 4 on esiteltyä muutamien yleisten täyteaineiden vaikutusta huokoisuuteen. Huokosjakaumaan taas vaikuttaa paperikoneen formerityyppi. Isompi täyteainepartikkelin koko lisää huokoisuuden määrää, kun paperin syntyvien pienten kapillaarien määrä kasvaa. Partikkelimuodon vaikutus huokoisuuteen on suurimmillaan käytettäessä rikkonaisen muotoista täyteainetta. (Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005, 37—38 ; Strengell 2007 ; KnowPap Versio 11.0 11/2009)



Kuva 4. Täyteaineen ja annostelumäärän vaikutus huokoisuuteen. (Täyteaineiden ominaisuudet 2010)

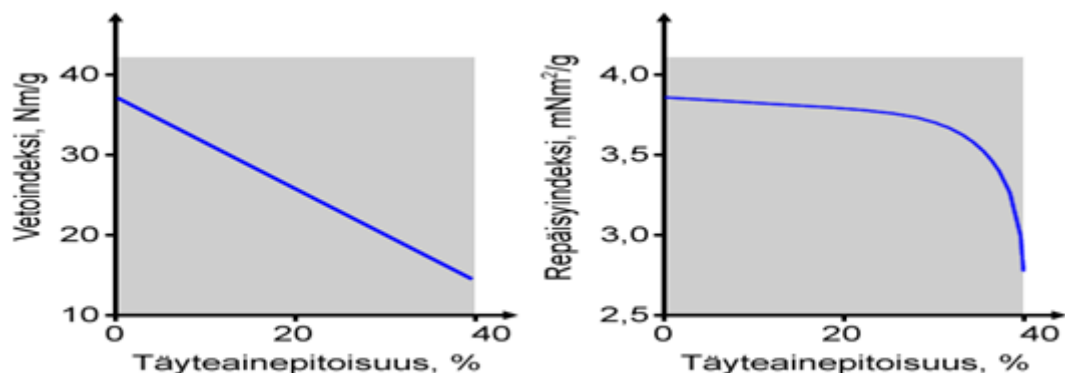
Valmistusprosessissa saavutettavat edut liittyvät tuotantotalouteen eli kustannusten pienenemiseen. Täyteaineiden hinnat ovat noin kolmanneksen kuidun hinnasta, jopa 15—20 %. Paperikoneella edut liittyvät suurempaan kuiva-ainepitoisuuksien määrään viira- ja puristinosalla. Täyteaine ei pidätä vettä kuidun lailla, joten vesi pääsee paremmin poistumaan vedenpoistoelimillä. Parantunut vedenpoisto tarkoittaa, ettei kuivatusosalla tarvitse käyttää yhtä paljon höyryä kuivatukseen. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

## 2.2 Täyteaineiden käyttöä rajoittavat tekijät

Täyteaineet eivät muodosta sidoksia kuidun tavoin. Tällöin korvattaessa kuitua täyteaineella laskevat paperin lujuudet. Täyteaineet eivät myöskään asetu pelkästään kuitujen väleihin jääviin koloihin, vaan ne hakeutuvat myös kuitujen potentiaalisten sidoskohtien väliin, jolloin kuitujen välistä sitoutumista ei pääse tapahtumaan. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 37—38)

Täyteaineiden vaikutukset eivät yleensä näy suorassa suhteessa painosuuden lisääntymiseen. Tilavuusosuuksia tarkastelemalla päästäänkin useammin tasaisempiin korrelaatio-suoriin. Varsinkin pinta-, läpäisy-, absorptio-ominaisuudet sekä optiset ominaisuudet ovat sidoksissa tilavuusosuuksiin. Seuraavissa kappaleissa on eritelty yleisimmät täyteainemäärän lisäyksen aiheuttamat rajoitukset paperinvalmistuksessa. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 38)

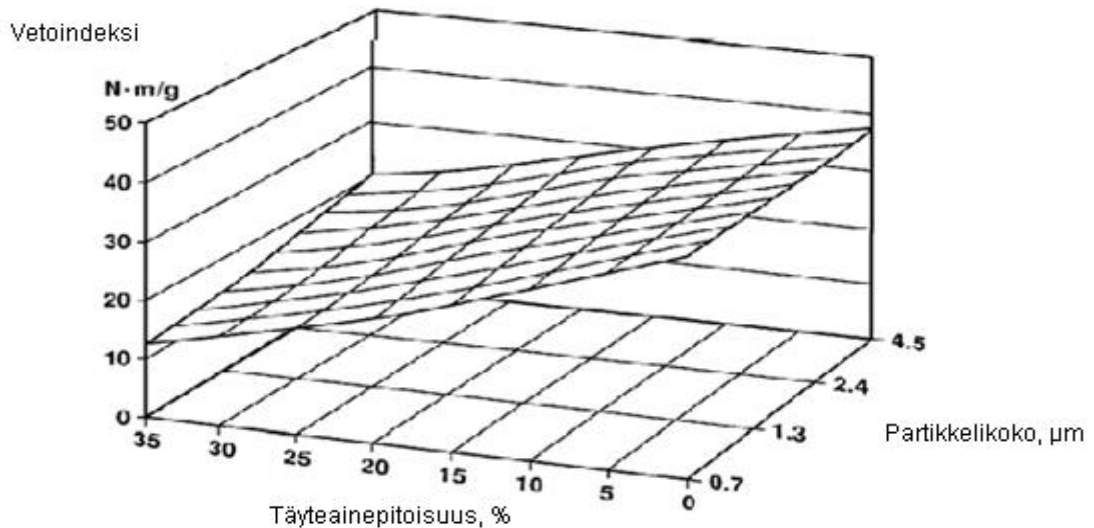
Lujuudet laskevat täyteainemäärän lisääntyessä radikaalisti. Kuvasta 5 on nähtävissä, että paperikoneen ajettavuuteen suuresti vaikuttava vetolujuus saattaa laskea lähes puoleen jo 30 %:n täyteaineasteella. Repäisyindeksiin vaikutus on pienehkö, kunnes täyteainepitoisuus nousee yli 35 %:n (KnowPap Versio 11.0 11/2009)



Kuva 5. Täyteaineen vaikutus veto- ja repäisylujuuteen. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Erilaisilla täyteaineilla on omanlaisensa korrelaatiokäyrät lujuusominaisuuksiin. Lisäksi partikkelikokoalla on vaikutusta vetoindeksiin, kuten kuvasta 6 käy ilmi.

Suuremmat täyteainepartikkelit tarkoittavat yleisesti myös suurempaa vetoindeksiä. (Täyteaineiden ominaisuudet 2010)



Kuva 6. Täyteainemäärän -ja partikkelikoon vaikutus vetolujuuteen. (Täyteaineiden ominaisuudet 2010)

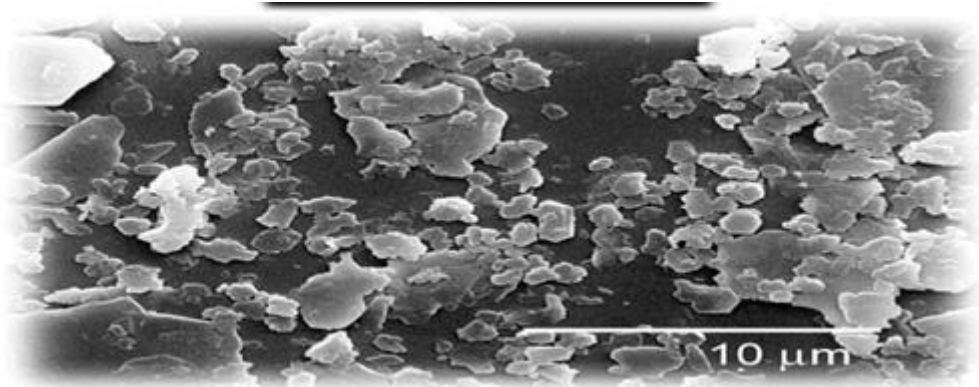
Täyteaineet laskevat paperin paksuutta, ja sidokset vähenevät eritoten paperin pinnassa. Tämä tarkoittaa paperin jäykkyyden laskua. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 38)

Pinnassa olevat täyteaineet jäävät helposti painokoneiden pinnoille aiheuttaen niissä kertymiä ja paperissa huonompaa painojälkeä. Pölyäminen on ongelma varsinkin painokoneella. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 38)

Kuitua ja vielä viiran reikiäkin halkaisijaltaan pienemmät täyteainepartikkelit jäävät rataa huonosti ilman retentioaineiden käyttöä. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 38)

### 2.3 Kaoliini

Kaoliini on muodoltaan levymäistä (kuva 7), ja se on yleisesti käytetyimpiä paperin täyteaineita. Täyteainekaoliinin vaaleudet liikkuvat 78—87 %:n välimaastossa. Kalsinoinnilla vaaleutta voidaan lisäillä vielä muutamalla prosenttiyksiköllä. Kaoliinia on helppo käsitellä ja liettää. Se toimii happamassa ja neutraalissa prosessissa, eikä se vaahtoa. Se antaa pohjapaperille hyvän tiiveyden sekä sileyden. Päälystettävissä lajeissa kaoliini vähentää pastan imeytymistä pohjapaperiin. Se on myös edullisimpia täyteaineita. Kaoliinin taittoindeksi on 1.56, ja jalostustavasta riippuen 40—90% partikkeleista on kooltaan alle 2 mikrometriä. (Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005 39; Biermann 1996 194-195, 335-337)

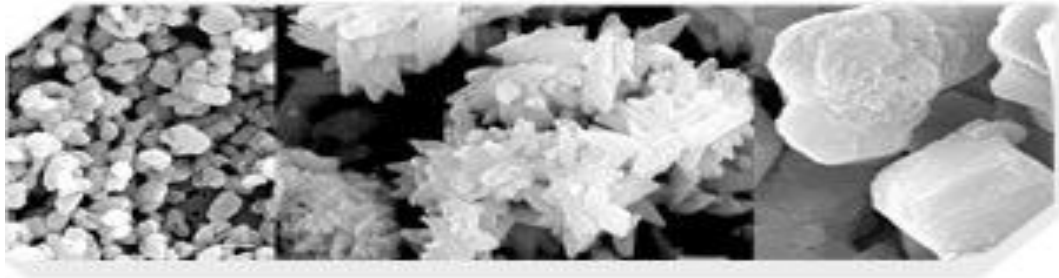


Kuva 7. Mikroskoopikuva kaoliinista. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

### 2.4 Saostettu karbonaatti (PCC)

PCC:tä (Precipitated Calcium Carbonate) valmistettaessa kalkkikivistä polttamalla erotettava hiilidioksidi saostetaan uudelleen haluttuun muotoon (kuva 8). Tämä synteettinen prosessi antaa PCC:lle kapean hiukkaskokojakauman, jota pystyy räätälöimään haluamaansa muotoon. Räätälöidyllä muodolla pystytään nostamaan valonsirontakerrointa ja laskemaan absorptiokerrointa. Vaaleus saadaan 94—97 % korkeuteen. PCC:n täyteaineliete on lievästi kationinen, jolloin ei tarvita retentiota haittaavia dispergointiaineita. Ongelmia PCC aiheuttaa happamissa prosesseissa, jossa sen liukenemisesta ei ole päästy vielä kokonaan eroon. Kehittelyllä liukenemista

on kuitenkin saatu hieman rajoitettua, jolloin sen käyttö on mahdollista lievästi happamissa prosesseissa. (Biermann 1996 194—195; Häggblom-Ahnger & Komulainen 2005 39; Gess 1998, 283—284)



Kuva 8. PCC:tä eri kidemuodoissa (specialtyminerals.com)

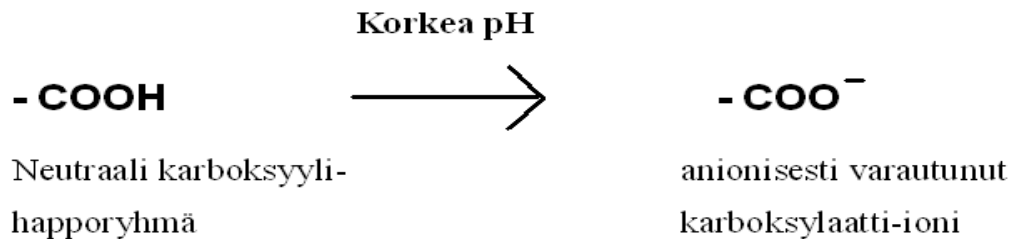
## 2.5 Nano PCC

Nano PCC on erittäin hienojakoiseen muotoon jalostettua PCC:tä. Se valmistetaan partikkelikokoon 0,06—0,15 mikronia. Helpommin havainnollistettavassa muodossa se tarkoittaa, että nano PCC partikkeleita tarvitaan 400 kappaletta rinnakkain saavuttaakseen saman leveyden kuin ihmisen hius. Tälle ultrahienojakoiselle PCC:lle ei ole paperiteollisuudessa vielä suoraa käyttöä, vaan sitä käytetään tällä hetkellä muilla teollisuuden aloilla tuomaan esimerkiksi kumituotteisiin lujuutta tai tiivistemateriaaleihin lisää tiiveyttä. Vähäinen, liki olematon käyttö paperiteollisuudessa johtuu partikkelikoon tuomista ongelmista prosessoitavuudessa sekä korkeasta jalostusasteesta ja sen mukanaan tuomasta korkeammasta hinnasta. (specialtyminerals.com)

## 2.6 Täyteaineiden elektrostaattiset ominaisuudet

Vesisuspensiossa kuidut ja useimmat täyteaineet saavat negatiivisen eli anionisen varauksen. Tämä johtuu paperin valmistuksessa käytettävien aineiden reaktioista pH-alueilla, joissa paperia valmistetaan. Varauksen suuruudesta käytetään termiä  $\zeta$ -potentiaali. Samanmerkkiset varaukset hylkivät toisiaan, eli täyteaineiden jääminen kuitumattoon vaikeutuu. (Gess 1998, 29, 36)

Kuidut saavat anionisen varauksen ionisoituvien ryhmien reaktiosta. Esimerkiksi karboksyylihapporyhmät ionisoituvat karboksylaatti-ioneiksi, kun pH ylittää arvon 3. (Petander 2007, 12)



Kuva 9. Karboksyyli-ryhmien reagointi korkeaan pH-arvoon (Petander 2007, 12)

Täyteaineiden varaus muodostuu muutamasta eri tekijästä. Ensinnäkin samoin kuin kuiduilla myös täyteaineilla on pinnassaan ionisoituvia ryhmiä, kuten karboksylaattit kalsiumkarbonaateilla tai silikaatit kaoliineilla. Toiseksi ne ovat taipuvaisia ns. isomorfiseen substituutioon, jossa kiteen hilavirhe aiheuttaa partikkelin pinnassa  $\text{Na}^+$ -ionin irtoamisen. Tällöin jäljelle jää vain anioninen varaus. Lisäksi täyteaineiden pinnat ovat taipuvaisia adsorboimaan massassa olevia muita negatiivisia ioneja. Mitä korkeampi pH on, sitä taipuvaisempia täyteaineet ovat kyseisiin reaktioihin, ja siksi myös suurempaan negatiiviseen varaukseen. (Petander 2005, 14]

Partikkelien saaman  $\zeta$  -potentiaalin suuruuteen vaikuttaa ensisijaisesti siis prosessin pH-arvo (taulukko 1), joka vielä tehostuu lämpötilan kasvaessa. Muita vaikuttajia ovat prosesseissa mahdollisesti olevat epäorgaaniset suolat, polymeeriset hajotusaineet ja erilaiset polyelektrolyytit, kuten retentio- ja dispergointiaineet. Polyelektrolyyttien vaikutus  $\zeta$  -potentiaaliin on täyteainekohtainen, mutta yleisesti voidaan todeta, että dispergointiaineet lisäävät anionista varausta, kun taas retentioaineiden vaikutus on päinvastainen. (Petander 2007, 3—4)



Taulukko 1. Täyteaineiden  $\zeta$ -potentiaali ja pH:n vaikutus (Strengell 2007, 3)

Materiaali	pH	z-potentiaali
Kuitu	4	-15
	6	-25
	8	-30
Kaoliini	5	-20
	7	-30
TiO <sub>2</sub>	4	-9
	6	-28
Liitu		-20
Marmori		0
PCC		12
Talkki	4	-10
	6	-20
Silika	5	-40

PCC:lla on suoraan +-merkkinen varaus, mikä vähentää retentioaineen tarvetta. Toisaalta sen liettämisessä mahdollisesti tarvittava dispergointiaine saattaa kääntää sen positiivisen varauksen negatiiviseksi, jolloin retentioaineen tarve kasvaa jälleen. Hienompijakoiseksi tehty PCC saa myös korkeamman positiivisen varauksen kuin isompaan partikkelikoon tehty PCC. Tässä tapauksessa positiivisen varauksen lisääntyminen saattaa jopa parantaa retentiota enemmän kuin partikkelikoon suureneminen. (Gess 1998, 284—288)

### 3 RETENTIO

Paperinvalmistuksessa puhutaan kahdesta eri retentiosta. Kokonaisretentio kertoo paperikoneen hyötysuhteesta (kaava 1). Perälaatikon ja viiraveden sakeuseroista saadaan laskettua viiraosan tehokkuuden mittari, eli viiraretentio. Viiraretentio voidaan jakaa vielä kuituretentioon sekä hieno- ja täyteaineretentioon. Tässä työssä keskitytään vahvasti täyteaineretentioon. [KnowPap Versio 11.0 (11/2009)]

Viiraretentio voidaan laskea esimerkiksi tasoviirakoneelle seuraavalla tavalla. Perälaatikon kokonaissakeudesta vähennetään viiraveden kokonaissakeus ja saatu tulos jaetaan edelleen perälaatikon kokonaissakeudella.

(Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 149)

Kaava on käytettävissä muillakin formerityypeillä, kunhan huomioon otetaan kaikkien viirojen läpi virtaavat vesimäärät. Yleinen käytäntö muilla formereilla on määrittää retentio viirakaivon sakeutta hyväksikäyttäen. Retentioaineita käytettäessä voidaan liian suuren retention hakemisella heikentää paperin formaatiota. Siksi yleisesti tehdään kompromisseja retention ja formaation suhteen. Muita haittavaikutuksia ovat mm. vedenpoiston heikkeneminen, paperikoneen likaantuminen sekä retentiaineen käytön turha kasvu. Retentioaineen annostelun määrittäminen on paperikone- ja prosessikohtaista. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 149)

Hyvällä retentiolla saavutetaan monia haluttuja etuja. Se lisää täyteaineiden tehokasta käyttöä, eli sillä saavutetaan parempi kiintoainetalous, kun kuitu- ja täyteainehäviöt pienenevät. Samalla paperikoneen ajettavuus paranee, kiintoaine pysyy rainassa, eikä saostumia pääse muodostamaan prosessin eri osiin. Laatuominaisuudet (formaatio, toispuolisuus) tasoittuvat hyvällä retentiolla, ja se helpottaa myös vedenpoistoa. Tämä taas on edelleen yhteydessä pienempään höyryn kulutukseen kuivatusosalla. Lisäksi se tuo mahdollisuuden tiukentaa vesikiertoa. Näin se myös mahdollistaa pienemmän ominaisveden kulutuksen. Retentio jaetaan mekaaniseen ja kemialliseen retentioon. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2005, 149—150)

### 3.1 Mekaaninen retentio

Mekaanisessa retentiossa partikkelit jäävät kuitumattoon niiden koon ja rainan tiiveyden lisääntymisen vaikutuksesta. Viiran reikien ollessa läpimitaltaan 0,2 mm ei 0,5-10 µm täyteainepartikkeleilla ole suurta mahdollisuutta jäädä ensimmäisiin kuitukerroksiin. Kuitujen ollessa 0,5-2 mm pitkiä ne jäävät viiralle paremmin (kuitujen kokonaisretentio yli 90 %), ja suotautumisen edetessä myös täyteainepartikkeleiden retentio paranee. Täyteaineiden erilaisilla ominaisuuksilla on vaikutuksensa retention määrään (taulukko 2). (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Taulukko 2. Täyteaineen fyysisten ominaisuuksien vaikutus retentioon (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Hiukkaskoko, µm	Hiukkaskoon pienentyessä retentio huononee
Hiukkasmuoto	Levyjäisen rakenteen lisääntyessä retentio paranee
Tiheys, kg/m <sup>3</sup>	Tiheyden kasvaessa retentio heikkenee esim. painovoiman vuoksi
Ominaispinta m <sup>2</sup> /g	Ominaispinnan kasvaessa retentio paranee

Käytännössä mekaaninen retentio, joka täyteaineiden kohdalla on yleisesti vain 15-30 %, ei ole riittävä. Tarvitaan siis retentioaineita sitomaan partikkeleita kuituun, jolloin puhutaan kemiallisesta retentiosta. Mekaaniseen retentioon vaikuttavilla ominaisuuksilla voidaan kuitenkin suhteessa lisätä retentiota huomattavasti, kunhan kemiallisen retention mekanismeilla on ensin parannettu täyteaineiden sitoutumista. [Gess 1998, 286]

### 3.2 Kemiallinen retentio

Kemiallisessa retentiossa täyteainehiukkaset muodostuvat flokeiksi, eli suuremmiksi kasoiksi, jotka suotautuva kuitumatto pystyy pidättämään rainan muodostuksessa. Täyteainetta sitoutuu myös suoraan kuituun.

Flokkautumismekanismeja saadaan aikaan retentioaineilla, joilla on erilaisia retentoitumismekanismeja. Retentioaineet ovat yleensä pitkäketjuisia vesiliukoisia polymeerejä, polyelektrolyyttejä. (Gess 1998, 13—22)

Toimiakseen halutulla tavalla täytyy polymeerien ensin adsorboitua halutuille pinnoille. Adsorboituminen ja sen tehokkuus ovat riippuvaisia sille varatusta ajasta, polymeerin ja sen pinnan ominaisuuksista, johon adsorptio tapahtuu, sekä tapahtuman toimintaympäristöstä. Polymeerin adsorboitumiseen vaikuttavia ominaisuuksia ovat muun muassa rakenteen joustavuus ja luonne, molekyylipaino sekä varaustiheys. Kuidulla, johon adsorboituminen tapahtuu, on myös erilaisia adsorboitumiseen vaikuttavia tekijöitä: mahdollisten adsorptiokohtien lukumäärä, pintavaraus sekä siitä irronneen hienoainespitoisuuden määrä. Toimintaympäristön tekijät voidaan jakaa fyysisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Kemiallinen toimintaympäristö vaikuttaa adsorptioon muun muassa seuraavien muuttujien mukaan: pH, johtokyky sekä häiriöaineiden ja anionisten polymeerien määrä prosessissa. Fysikaalisia muuttujia toimintaympäristössä ovat prosesseissa syntyvät leikkausvoimat ja turbulenssi, sulpun sakeus ja kemikaalien lisäysjärjestys. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

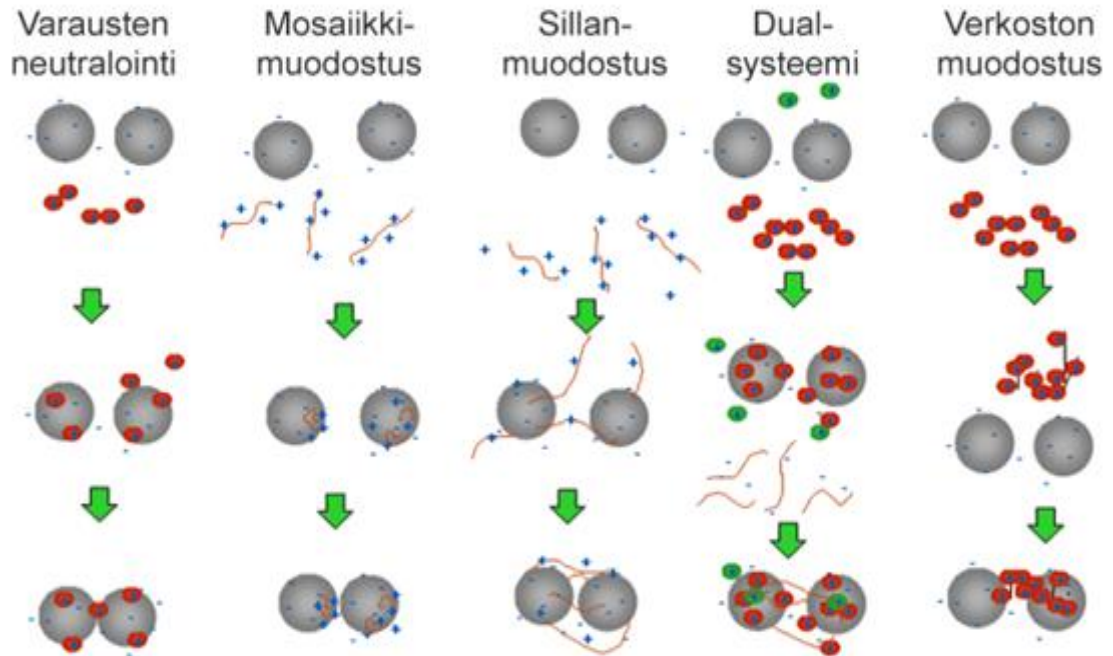
Retentioaineiden käytön tarkoituksena on siis parantaa hieno- ja täyteaineiden jäämistä kuitumattoon. Retentioaineet myös tasoittavat niiden jakaumia z-suunnassa. Erilaiset retentioaineet vaikuttavat täyteaineiden retentioon eri tavoilla (kuva 10). Kemialliset retentiomekanismit luokitellaan yleisesti neljään erilaiseen ryhmään: varauksen neutralointiin, sillanmuodostusmekanismiin, mosaiikinmuodostusmekanismiin, sekä retentioaineiyhdistelmiin. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Varauksen neutraloinnissa käytetään retentioaineina esimerkiksi alunaa, epäorgaanisia suoloja tai PAC:ia. Niiden tarkoitus on yhdistää pienet partikkelit toisiinsa koagulaation avulla. Reaktio tapahtuu, kun suspensioon lisätään elektrolyyttejä, jotka neutraloivat partikkelien negatiiviset varaukset. Tarkemmin määriteltynä partikkeleiden sähköinen kaksoiskerros kutistuu kokoon eli  $\zeta$  - potentiaali suuntautuu kohti nollaa. Tällöin partikkelit hylkivät vähiten toisiaan ja

koaguloituminen pääsee tapahtumaan. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Mosaiikinmuodostusmekanismeissa partikkelit pyritään yhdistämään polyelektrolyyttien käytön avulla. Ne ovat kationisia polymeereja, joilla on alhainen molekyylipaino ja korkea varaustiheys. Yleisimmin käytössä ovat polyamiinit (PA), polyamidiamiinit (PAA) sekä polyetyleeni-imiini (PEI). Toiminta perustuu niiden adsorptioon negatiivisesti varautuneiden partikkelien pinnalle, jolloin syntyvät vastakkaismerkkiset ja epätasaisesti jakautuneet varauskohdat kiinnittyvät toisiinsa. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Sillanmuodostusmekanismeissa käytetään pitkäketjuisempia ja alhaisemman varaustiheyden omaavia kationisia polymeereja kuin mosaiikinmuodostusmekanismeissa. Näitä aineita edustavat yleisimmin polyakryyliamidit (PAM) tai polyetyleenidioksidi (PEO). Polyelektrolyytit yhdistävät anioniset partikkelit toisiinsa siltojen ja häntien avulla. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)



Kuva 10. Retentiomekanismit ja niiden toimintakuvaus. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

### 3.2.1 LK-aineet ja niiden vaikutus retentioon

Massasulppu sisältää kuitujen, hieno- ja täyteaineiden lisäksi liuenneita ja kolloidisia aineita eli LK-aineita. LK-aineisiin kuuluvat mekaanisesta massasta lähtöisin olevat ligniini, hemiselluloosa ja erilaiset uuteaineet. Toisin sanoen LK-aineiden vaikutus on merkittävää vain mekaanisia massoja käytettäessä. Lisäksi niihin kuuluvat massaan jäävät keitto- ja valkaisukemikaalien jäänteet sekä mahdollisten päällystyspастоjen kemikaalit. LK-aineet ovat vahvasti aniosia, jolloin ne lisäävät kationisien retentioaineiden kulutusta. Mitä korkeammassa pH:ssa prosessit toimivat, sitä enemmän LK-aineita massaan syntyy. Tämä lisää hieno- ja täyteaineiden pintavarausta, jolloin retentioaineiden tarve lisääntyy entisestään. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

### 3.2.2 Retentioaineyhdistelmät

Retentioaineyhdistelmiä on kehitetty parantamaan täyteaineen retentiota entisestään. Prosessit ovat nykypäivänä entistä konduktiivisempia, siksi prosessivedet sisältävät entistä enemmän anionisia haitta-aineita, kuten erilaisia suoloja. Nämä vaikeuttavat retentioaineiden toimintaa ja vaativat siksi niiden suurempia annostelumääriä. Tämä on tietenkin kustannuskysymys, joten tätä ongelmaa on pyritty ratkaisemaan erilaisilla kombinaatioilla, joissa yleensä toinen aine on tarkoitettu neutraloimaan haitta-aineiden vaikutusta. Tällöin toinen aine eli käytännössä retentiokemikaali pääsee toimimaan halutulla tavalla. Yhdistelmien käytön raportoidaan vähentäneen retentioaineiden tarvetta parhaimmillaan kolmanneksella. Seuraavassa on koottuna muutamia paperiteollisuudessa yleisimmin käytössä olevia retentioaineyhdistelmiä, sekä niiden toiminnan perusteita. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Kationisen tärkkelyksen ja PAMin yhdistelmässä kationisen tärkkelyksen tarkoitus on absorboida LK-aineita, jolloin varsinainen retentioaine eli PAM pääsee toimimaan häiriöttömästi. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Polymeeridualeilla tarkoitetaan kahden synteettisen polyelektrolyytin

yhteiskäyttöä, joista toinen on lyhytketjuisempi ja toinen pitkäketjuisempi. Lyhytketjuinen polymeeri adsorpoituu täyte- ja hienoaaineiden pinnoille muodostamaan kiinnityskohtia pitkäketjuisille polymeereille. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Rakenteeltaan bentoniitti on kerrostunut savimateriaali, jonka ominaispinta-ala on kymmeniä kertoja suurempi kuin esimerkiksi perinteisellä täyteainekaoliinilla, varsinkin kun se imee itseensä suuria määriä vettä hieman puukuidun tapaan ja turpoaa silloin entisestään. Suuri ominaispinta-ala absorpoo itseensä LK-aineita, jolloin PAM pääsee toimimaan optimaalisella tavalla. Bentoniitti toimii kationista tärkkelystä paremmin ilman prosessin optimointia, minkä huomaa parhaiten massasulpun kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen määrän pienenemisestä. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Bentoniitin sijaan on mahdollista käyttää esimerkiksi alumiinidioksidia tai aktiivihieiltä absorboimaan LK-aineita. Voimakkaasti kationiset lyhytketjuiset polymeerit tai aluna-PAM-yhdistelmä toimii myös, mutta näiden mekanismi vaihtelee polymeeridualin tai adsorbantti + polymeerin välillä. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Polyetyleenioksidi on aine joka reagoi sulpussa olevien LK-aineiden kanssa muodostaen polymeeri-kompleksin, joka kiinnittää hienoaainesta kuituihin. Aineen tehoa on kuitenkin prosessissa parannettava apuaineilla, kuten fenolihartsilla. PEO:ta käytetään lähinnä sanomalehtipaperin valmistuksessa sen sopiessa hyvin siistausmassaa sisältävään likaisempaan massasysteemiin. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

Mikropartikkelisysteemit ovat retentioaineyhdistelmiä, jotka valtaavat alaa nykyään entistä enemmän. Mikropartikkelisysteemissä massaansa lisätään kationista polymeeriä sekä erittäin korkean varauskertoimien omaavia mikropartikkeleja. Tämä yhdistelmä saa aikaan suspensioon pieniä mikroflokkeja, jotka taas pystyvät uudelleen flokkautumaan toisiinsa vielä arkinmuodostuksen jälkeen. Makroskaalan sijaan flokkautuminen tapahtuu siis yksinomaan mikroskaalassa. Uudelleen flokkaantumisen johdosta paperi saa

korkeamman huokoisuuden. (KnowPap Versio 11.0 11/2009)

### 3.3 Retentioaineen valinta

Retentioaineen valinnassa käytetään apuna laboratoriotutkimuksia ja paperikonekoeajoja. Laboratoriotutkimuksilla arvioidaan eri retentiosysteemejä. Testeistä saatujen tietojen perusteella suunnitellaan mahdolliset tehdaskoeajot. Retentiota tutkitaan erilaisin menetelmin. Täyteaineen retentiota voi tutkia esimerkiksi laboratorioarkeista tai siihen erityisesti kehitellyllä Dynamic Drainage Jar laitteella. DDJ:n etuihin kuuluu, että sen testeissä saadaan paremmin simuloitua paperikoneprosessin oloiloja, kun siihen saadaan turbulenssin ja leikkausvoimien vaikutus mukaan. Laite ei aiheuta myöskään ilman suotautumisesta tai kuitumaton muodostumisesta tulevia häiriöitä. DDJ:n suurin ongelma on, ettei sillä näe retention vaikutusta formaatioon. (Gess 1998, 7—8)

### 3.4 Retentioaineen annostelu paperikoneelle

Pitkäketjuisilla retentioaineilla annostelun täytyy tapahtua vasta painesihtien jälkeen, sillä se rikkoo halutun aineiden ketjuuntumisen. Siksi pitkäketjuiset retentioaineet annostellaan yleensä paperikoneella juuri ennen perälaatikkoa (kuvio 2). Toinen selitys myöhäiselle annostelulle on se, että parhaimman retentiokyvyn monet aineet tarjoavat kahden sekunnin kuluttua annostelusta. Käytetystä retentio- ja täyteaineesta riippuen, retentiokyvyn muutos on tuosta hetkestä yleensä hieman negatiivinen ajan funktiona. Vielä enemmän pitemmästä annostelusta kärsii formaatio, joka on myös parhaimmillaan 2—3 sekunnin kuluttua annostelusta. Lyhyempiketjuisia retentioaineita voi annostella kiertoon paljon vapaammin. Niitä voidaan lisätä prosessiin esimerkiksi lyhyessä kierrossa ennen pyörrepuhdistuslaitosta, tai ennen tai jälkeen peränsyöttöpumpun. (Petander 2005, 11; Petander 2007, 22, 24)



## LÄHTEET

- 1) Biermann, C.J. 1996. Handbook of pulping and papermaking. Second edition. U.S.A: Academic Press, San Diego
- 2) Finnilä, J. 2007. Granuloitu täyteaine ja sen mahdollisuudet paperiteollisuudessa. Paperiteknikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.
- 3) Gess, J.M. 1998. Retention of fines & fillers during papermaking. U.S.A: Tappi Press, Atlanta.
- 4) Grönroos, L. Lic.Tech. Nordkalk Oy. Keskustelut 2011.
- 5) Häggblom-Ahnger, U., Komulainen, P. 2005. Paperin ja kartongin valmistus. 3-1. painos. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.
- 6) VTT / Proledge Oy 2009. KnowPap Versio 11.0 (11/2009).[online]. Luettu 15.2.2011.
- 7) Oinonen, H. 2005. Paper and Timber. Vol.87/NO. 1/2005. Paper chemistry helps improving quality and efficiency.
- 8) Paperin täyttö. 2010. Lappeenranta University of technologies. Luentomateriaali. Luettu 11.2.2011. Saatavissa: [https://noppa.lut.fi/noppa/opintojakso/bj60a1200/.../tayteaineet\\_2010.pdf](https://noppa.lut.fi/noppa/opintojakso/bj60a1200/.../tayteaineet_2010.pdf)
- 9) Petander, L. 2005. Märkäosan kemialliset ilmiöt ja niiden hallinta. 24.-25.8.2005. Kouvola. Finn-Fiber 2005
- 10) Petander, L. 2007. Retentiomekanismit. AEL/METSKO Insko seminaarit 6.2.2007
- 11) Seppälä, T. Customer manager. BASF OY. Sähköpostit ja puhelinhaastattelut 2011
- 12) Specialty minerals. Teollisuuden kemikaalitoimittaja. Luettu 13.2.2011. Saatavissa: <http://www.specialtyminerals.com/our-minerals/what-is-nano-pcc/>
- 13) Strengell, K. 2007. Retention vaatimukset paperikoneella. AEL/METSKO Insko seminaarit 6.2.2007
- 14) Täyteaineiden ominaisuudet. 2010. Lappeenranta University of technologies. Luentomateriaali. Luettu 10.2.2011. Saatavissa: [https://noppa.lut.fi/noppa/opintojakso/.../tayteaineiden\\_kaytto\\_2010.pdf](https://noppa.lut.fi/noppa/opintojakso/.../tayteaineiden_kaytto_2010.pdf)

## LYHENTEET JA TERMIT

## LIITE 1

KA	Keskiarvo
KAP	Kuiva-ainepitoisuus
LK-aine	Liuennut kolloidinen aine
PCC	Precipitated Calcium Carbonate (täyteaine)
GCC	Ground Calcium Carbonate (täyteaine)
PAC	Polyalumiinikloridi (retentiokemikaali)
PA	polyamiini (retentiokemikaali)
PAA	polyamidiamiini (retentiokemikaali)
PAM	polyakryyliamidi (retentiokemikaali)
PAO	polyetyleenidioksidi (retentiokemikaali)
PEI	polyetyleni-imiimi (retentiokemikaali)